

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-100420

(43)Date of publication of application : 09.05.1987

(51)Int.Cl.

C01G 49/06

(21)Application number : 60-242543

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

KOSAKA YASUO

OKUYAMA KIKUO

(22)Date of filing : 28.10.1985

(72)Inventor : KOSAKA YASUO

OKUYAMA KIKUO

TODA KOJI

HORIISHI NANA O

(54) PRODUCTION OF ULTRAFINE GRAIN POWDER OF HIGH-PURITY HEMATITE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce ultrafine grain powder having $\leq 500\text{\AA}$ mean diameter of high-purity hematite by hydrolyzing β -diketone iron complex.

CONSTITUTION: β -diketone iron complex is introduced to the inside of a gasifying chamber wherein an inert gas such as gaseous N_2 is passed and heated at $100\text{--}180^\circ\text{C}$ and gasified. Both steam of this β -diketone iron complex and steam are introduced into a reaction furnace and allowed to react in a vapor phase in a temp. range of $500\text{--}900^\circ\text{C}$ to hydrolyze β -diketone iron complex. In such a way, ultrafine grain powder of high-purity hematite is produced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-57213

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成5年(1993)8月23日

C 01 G 49/06

A

9151-4G

Date of publication of patent
Aug. 23, 1993

発明の数 2 (全4頁)

⑬ 発明の名称 高純度ヘマタイト超微粒子粉末及びその製造方法

Publication of Application No.

⑮ 特 願 昭60-242543

⑯ 公 開 昭62-100420

⑰ 出 願 昭60(1985)10月28日

⑱ 昭62(1987)5月9日

⑲ 発 明 者	向 阪	保 雄	大阪府堺市茶山台3丁目34番10号
⑲ 発 明 者	奥 山	喜 久 夫	大阪府堺市大野芝町23番地 府大宅舎3-84号
⑲ 発 明 者	戸 田	浩 次	広島県広島市西区井口2丁目9番15号
⑲ 発 明 者	堀 石	七 生	広島県広島市東区牛田東3丁目29番5号
⑲ 出 願 人	戸田工業株式会社		広島県広島市西区横川新町7番1号
⑲ 出 願 人	向 阪	保 雄	大阪府堺市茶山台3丁目34番10号
⑲ 出 願 人	奥 山	喜 久 夫	大阪府堺市大野芝町23番地 府大宅舎3-84号
審 査 官	新 居 田	知 生	

1

⑳ 特許請求の範囲

1 β -ジケトン鉄錯体を加水分解して得られる平均径500Å以下の高純度ヘマタイト超微粒子粉末。

2 β -ジケトン鉄錯体の蒸気と水蒸気とを気相中500°C~900°Cの温度範囲で反応して上記 β -ジケトン鉄錯体を加水分解することによりヘマタイト超微粒子を生成させることを特徴とする高純度ヘマタイト超微粒子粉末の製造方法。

発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、 β -ジケトン鉄錯体を加水分解して得られる平均径500Å以下の高純度ヘマタイト超微粒子粉末及びその製造方法に関するものである。

本発明に係る高純度ヘマタイト超微粒子粉末の主な用途は、フェライト用原料粉末、塗料用顔料粉末及び、ゴム・プラスチック用着色剤、触媒等である。

〔従来の技術〕

ヘマタイト粒子粉末は、フェライト用原料粉末として現在広く使用されている。

即ち、フェライトは、ヘマタイト粒子粉末等の主原料とBa、Sr若しくはPb化合物等、又は、

Zn、Mn、Ni、Mg、若しくはCu化合物等の副原料とを混合し、加熱焼成、粉碎することにより製造されている。

また、ヘマタイト粒子粉末は、赤色を呈している為、顔料とビヒクルとを混合して塗料を製造する際の塗料用顔料粉末として広く使用されており、殊に、500Å以下の超微粒子は紫外線吸収効果並びに透明性を発現する等の特徴がある為、紫外線吸収フィルム用透明性顔料粉末として使用されており、更に、ゴム・プラスチックに混練・分散して着色剤としても使用されている。

更に、ヘマタイト粒子粉末は、触媒としても使用されている。

上記した通り、ヘマタイト粒子粉末は、様々の分野で使用されているが、いずれの分野においても共通して要求されるヘマタイト粒子粉末の特性は、粒度の微細化と純度が高いことである。

即ち、フェライトの製造にあたっては、主原料であるヘマタイト粒子の粒度が微細化すればする程、原料の均一混合が可能となり、その結果、フェライト化反応の進行が容易となり、また、ヘマタイト粒子の純度が高ければ高い程、最終製品であるフェライトの性能は向上する。

この事実は、例えば、粉体工学第7巻第8号

(1970年) 第46頁の「フェライト化反応は粒度が小さいほど反応性は増大する。」なる記載、及び、特公昭49-15360号公報の「……酸化第2鉄（ヘマタイト）中には……不純物が蓄積され、高性能化小型化を要求される磁性体、特に、ソフト系のマンガ・亜鉛系或いはマンガ・マグネシウム系等の複合フェライトには全く使用が出来ず……」なる記載からも明らかである。

次に、塗料の製造においては塗料化に際して、ゴム・プラスチックの製造においては混練に際してヘマタイト粒子粉末を均一、且つ、容易に分散させることが必要であり、その為には、出来るだけ微細なヘマタイト粒子粉末が要求される。また、ヘマタイト粒子中の不純物が多くなる程、ヘマタイト粒子の色調は不鮮明となり、赤色から赤褐色又は、赤紫色に変化する為、純度の高いことが要求される。

更に、ヘマタイト粒子を触媒として使用するに際しては、粒子が微細化すればする程、また、純度が高くなればなる程、触媒活性が向上する。

従来、ヘマタイト粒子粉末の製造法としては、第一鉄塩水溶液とアルカリとを反応させて得られた水酸化第一鉄を含む反応水溶液に酸素含有ガスを通気することにより、水溶液中から出発原料としてのマグネタイト粒子を生成させ、次いで、該マグネタイト粒子粉末を空気中で加熱する方法が知られている。

〔発明が解決しようとする問題点〕

粒度が微細であり、且つ、純度の高いヘマタイト粒子粉末は、現在最も要求されているところであるが、上記した通りの公知方法による場合には、反応条件により、種々の粒度を有するマグネタイト粒子を生成させることができるが、その大きさは10000~1000Å程度であり、1000Å程度以下のマグネタイト粒子を生成させることは困難である。従つて、水溶液中から生成したマグネタイト粒子を空気中で加熱して得られるヘマタイト粒子もその大きさは、10000~1000Å程度であり、1000Å程度以下、特に500Å以下のヘマタイト粒子を得ることは非常に困難である。

また、公知方法による場合には、原料である第一鉄塩水溶液がMn、Si等の不純物を含有している為、水溶液中から生成するマグネタイト粒子は一般に4.0~1.0重量%の不純物を含有しており、

このマグネタイト粒子を空気中で加熱して得られるヘマタイト粒子も当然4.0~1.0重量%の不純物を含有するものとなる。

そこで、粒度が微細であり、且つ、純度の高いヘマタイト粒子粉末を得る為の技術手段の確立が強く要望されている。

〔問題点を解決する為の手段〕

本発明者は、粒度が微細であり、且つ、純度の高いヘマタイト粒子粉末を得るべく種々検討を重ねた結果、本発明に到達したのである。

即ち、本発明は、β-ジケトン鉄錯体を加水分解して得られる平均径500Å以下の高純度ヘマタイト超微粒子粉末及びβ-ジケトン鉄錯体の蒸気と水蒸気とを気相中500℃~900℃の温度範囲で反応して上記β-ジケトン鉄錯体を加水分解することによりヘマタイト超微粒子を生成させることによりなる高純度ヘマタイト超微粒子粉末の製造方法である。

〔作用〕

先ず、本発明において最も重要な点は、β-ジケトン鉄錯体の蒸気と水蒸気とを気相中で反応させた場合には、粒度の微細な、殊に、500Å以下の超微粒子であり、且つ、純度の高いヘマタイト微粒子粉末が得られる点である。

本発明においては、鉄原料として蒸気となりやすいβ-ジケトン鉄錯体を用い、且つ、β-ジケトン鉄錯体の蒸気と水蒸気との気相中における反応であることに起因して、水溶液中での反応に比べ、短時間裡に反応が生起し、また、ヘマタイト中の不純物含量として一般に重視されているSi、Mn、Al、Ca及びこれらを含む酸化物等の化合物は高沸点である為、本発明の反応に寄与することなくそのまま原料β-ジケトン鉄錯体中に残存し、しかも、工程中からの不純物の混入が防止されることによつて、粒度が微細な、殊に、500Å以下の超微粒子であり、且つ、純度の高いヘマタイト微粒子粉末を得ている。

次に、本発明実施にあつての諸条件について述べる。

本発明におけるβ-ジケトン鉄錯体としては、鉄アセチルアセトナート等が使用できる。本発明におけるβ-ジケトン鉄錯体の蒸気は、β-ジケトン鉄錯体をN₂ガス等の不活性ガスを通じた気化器内に入れ、100~180℃で加熱して気化させる

5

ことにより得られる。酸化器内に不活性ガスを通じるのは、 β -ジケトン鉄錯体と O_2 又は H_2O との反応が生起するのを防止する為である。

加熱温度は、 $100\sim 180^\circ C$ である。温度が高くなる程、酸化速度が速くなり、 β -ジケトン鉄錯体の蒸気濃度が高くなる為、生成ヘマタイト粒子の粒度は大きくなる傾向にある。

温度が $100^\circ C$ 未満である場合には、 β -ジケトン鉄錯体の蒸気濃度が非常に低くなり、ヘマタイト粒子を効率的に生成することができない。

温度が $180^\circ C$ を越える場合には、 β -ジケトン鉄錯体が熱分解し、蒸気の発生が困難となり、また、不純物が混入しやすくなる。

本発明における水蒸気は、水の飽和器を $50\sim 70^\circ C$ に加熱し、これに N_2 ガス等の不活性ガスをキャリアガスとして吹き込むことにより得られる。

$50^\circ C$ 未満である場合には、水蒸気の濃度が低くなり、 β -ジケトン鉄錯体の加水分解反応が不十分となる。

$70^\circ C$ を越える場合には、水蒸気の濃度が高くなって β -ジケトン鉄錯体の加水分解反応が激しくなる為、生成ヘマタイト粒子相互間において凝集が生じやすくなる。

本発明における気相中における反応は、 β -ジケトン鉄錯体の蒸気と水蒸気とを $500\sim 900^\circ C$ に加熱した反応炉に導入することにより行う。

反応炉への導入は、 β -ジケトン鉄錯体の蒸気と水蒸気の両者を別々に導入しても、又は、両者を混合した後に導入しても良い。

気相中における反応濃度は β -ジケトン鉄錯体の蒸気の流量及び水蒸気の流量により調整することが出来る。反応蒸気濃度が高くなると生成ヘマタイトの粒度が大きくなる傾向にある。生成するヘマタイト粒子の粒度を考慮すれば、 β -ジケトン鉄錯体の蒸気の流量は、 $50\sim 1500\text{ ml/分}$ 、水蒸気の流量は、 $50\sim 300\text{ ml/分}$ が望ましい。本発明の気相中における反応温度は、 $500\sim 900^\circ C$ である。

$500^\circ C$ 未満である場合には、 β -ジケトン鉄錯体の加水分解反応が十分生起しない。

$900^\circ C$ を越える場合には、生成ヘマタイト粒子相互間で焼結が生起しやすくなる。

〔実施例〕

次に、実施例により本発明を説明する。

6

尚、以下の実施例における粒子の平均径は電子顕微鏡写真から測定した数値で示した。

また、粒子中のFeは、「蛍光X線分析装置3063M型」(理学電機工業製)を使用し、JIS K0119-1979の「けい光X線分析通則」に従って、蛍光X線分析を行うことにより測定した。

実施例 1

鉄アセチルアセトナート $[Fe(C_2H_7O_2)_3]$ 2gを流量 500 ml/分 の窒素ガスを通じた酸化器に入れた後、温度 $110^\circ C$ に加熱して、上記アセチルアセトナートの蒸気を生成した。

別に、水の飽和器を $50^\circ C$ に加熱し、この飽和器内に流量 300 ml/分 の窒素ガスを吹き込むことにより、水蒸気同伴ガスとした。

上記アセチルアセトナートの蒸気と上記水蒸気同伴ガスとを連続的に混合して反応炉に導き、 $500^\circ C$ で加熱した。

得られた粒子粉末は、X線回折の結果、ヘマタイト相から成り立っており、図1の電子顕微鏡写真($\times 30000$)によれば、平均径 70 \AA の超微粒子であつた。また、このヘマタイト粒子粉末の Fe_2O_3 分は 99.80 重量%であり、不純物の少ないものであつた。

実施例 2

鉄アセチルアセトナート $[Fe(C_2H_7O_2)_3]$ 2gを流量 500 ml/分 の窒素ガスを通じた酸化器に入れた後、温度 $120^\circ C$ に加熱して、上記アセチルアセトナートの蒸気を生成した。

別に、水の飽和器を $60^\circ C$ に加熱し、この飽和器内に流量 300 ml/分 の窒素ガスを吹き込むことにより、水蒸気同伴ガスとした。

上記アセチルアセトナートの蒸気と上記水蒸気同伴ガスとを連続的に混合して反応炉に導き、 $700^\circ C$ で加熱した。

得られた粒子粉末は、X線回折の結果、ヘマタイト相から成り立っており、電子顕微鏡観察の結果、平均径 200 \AA の超微粒子であつた。また、このヘマタイト粒子粉末の Fe_2O_3 分は 99.65 重量%であり、不純物の少ないものであつた。

40 実施例 3

鉄アセチルアセトナート $[Fe(C_2H_7O_2)_3]$ 2gを流量 500 ml/分 の窒素ガスを通じた酸化器に入れた後、温度 $140^\circ C$ に加熱して、上記アセチルアセトナートの蒸気を生成した。

7

別に、水の飽和器を60°Cに加熱し、この飽和器内に流量300ml/分の窒素ガスを含むことにより、水蒸気同伴ガスとした。

上記アセチルアセトナートの蒸気と上記水蒸気同伴ガスとを連続的に混合して反応炉に導き、5 900°Cで加熱した。

得られた粒子粉末は、X線回折の結果、ヘマタイト相から成り立っており、電子顕微鏡写真観察の結果、平均径350Åの超微粒子であつた。また、このヘマタイト粒子粉末の Fe_2O_3 分は99.55重量% 10 であり、不純物の少ないものであつた。

〔効果〕

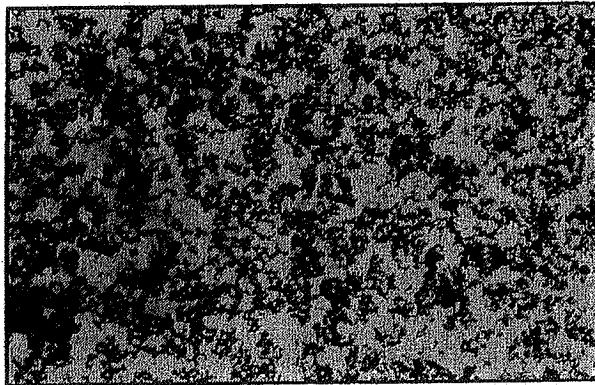
8

本発明に係るヘマタイト粒子粉末は、前出実施例に示した通り、粒度の微細な、殊に、500Å以下の超微粒子であり、且つ、純度の高いものであるから、フェライト用原料粉末、塗料用顔料粉末、殊に、紫外線吸収フィルム用透明性顔料粉末及びゴム・プラスチック用着色剤、触媒として好適である。

図面の簡単な説明

図1は、実施例1で得られたヘマタイト超微粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×30000)である。

図 1



(X30000)